

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/082846 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 319/04, 321/04, C08F 212/08, C07C 319/24

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000260

(22) Date de dépôt international : 4 février 2005 (04.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0401154 6 février 2004 (06.02.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, FR-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PIRRI, Rosangela** [FR/FR]; 7, chemin Romas et Passades, F-64121 Montardon (FR). **FREMY, Georges** [FR/FR]; Chemin de Coulomme, F-64390 Sauveterre de Bearn (FR).

(74) Mandataire : **OHRESSER, Francois**; Arkema, Département Propriété Industrielle, 4-8 Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Defense (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MIXTURE OF DODECANETHIOLS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Titre : MELANGE DE DODECANETHIOLS, SON PROCÉDE DE FABRICATION ET SES UTILISATIONS

(57) Abstract: A mixture of dodecanethiol isomers prepared by a method for catalytic reaction of hydrogen sulfide on the trimer of n-butene, having a distillation temperature diagram at 19 millibars such that point 50 is 123 °C at ± 1 °C and that the temperature difference between point 20 and point 80 is less than or equal to 4 °C. Distillation points 20,50 and 80 correspond to the temperature at which 20,50 and 80 % by weight of the mixture are transformed into a vaporous phase. A method for the production of said dodecanethiol isomer mixture and the use thereof as a chain transfer agent in radical (co) polymerization reactions and for the synthesis of ditertiododecyl polysulfides by reacting the mixture with sulfur in the presence of a basic catalyst.

(57) Abrégé : Mélange d'isomères du dodécane-thiol préparé par un procédé de réaction catalytique de l'hydrogène sulfuré sur le trimère du n-butène, et présentant un diagramme de températures de distillation, à 19 millibars, tel que le point 50 est de 123 °C à plus ou moins 1°C et que la différence de température entre le point 20 et le point 80 est inférieure ou égale à 4°C. On entend par point 20,50 et 80 de la distillation, la température à laquelle respectivement 20,50 et 80 % en poids du mélange sont passés en phase vapeur. Procédé de préparation de ce mélange d'isomères de dodécane-thiol et son utilisation comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de (co)polymérisation radicalaire et pour la synthèse de ditertiododécyl polysulfures par réaction du mélange avec du soufre en présence d'un catalyseur basique.



WO 2005/082846 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

MELANGE DE DODECANETHIOLS, SON PROCEDE DE FABRICATION ET SES UTILISATIONS

La présente invention concerne un mélange de dodécanethiols son procédé de fabrication et ses utilisations notamment comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de polymérisation radicalaire.

On connaît par la demande FR 2531426 un procédé de préparation de tertio-alkyl mercaptans, notamment de tertio-dodécylmercaptans, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une oléfine. Ce document décrit de façon précise la réalisation du procédé mis en oeuvre sur le plan industriel et utilisant le tétrapropylène comme matière première afin de synthétiser le tertiododécylmercaptan ci-après dénommé TDM 4P. Ce document mentionne aussi la mise en oeuvre de ce type de procédé à partir du tri-isobutylène qui aboutit à un mélange de 2 isomères du dodécène: le di-méthyl-4,4-néopentyl-2-pentène-1 et le pentaméthyl-2,2,4,6,6-heptène-3 donnant un mélange des deux isomères de tertiododécylmercaptan correspondants dénommés ci-après TDM 3B.

Les alkyl mercaptans, et notamment les tertio-alkyl mercaptans, sont largement utilisés dans les réactions de polymérisation industrielles car ils permettent de diminuer la longueur des chaînes de polymères et d'abaisser leur masse moléculaire. Les polymères ainsi obtenus ont une viscosité plus faible, ce qui est souvent nécessaire dans certaines applications, par exemple pour une mise en forme aisée de la matière plastique par les techniques usuelles telles que le moulage par injection.

Le tétra-propylène, qui est disponible commercialement, est obtenu par oligomérisation du propène dans des conditions contrôlées de température et de pression, en présence soit d'un catalyseur acide comme des acides minéraux tels H_3PO_4 et H_2SO_4 , soit d'un catalyseur organométallique tels les alkyles d'aluminium ou les métaux alcalins. Le tétra-propylène correspond à un mélange d'alcènes ayant de 10 à 14 atomes de carbone (monooléfines de C_{10} à C_{14}), dans lequel la teneur en alcène à 12 atomes de carbone (également appelé dodécène ou oléfine en C_{12}) est comprise entre 55 et 85 %, et plus précisément entre 60 et 80% en poids. Chacun de ces alcènes est présent dans ledit mélange sous la forme d'isomères de position de la double liaison et d'isomères

- 2 -

géométriques. Le dodécène correspond au tétramère du propène, et la présence (dans le produit de la réaction d'oligomérisation du propène conduisant au C₁₂) d'oléfines en C₁₀, C₁₁, C₁₃ et C₁₄ résulte de réactions secondaires.

5 Il est toujours souhaitable de disposer d'une gamme élargie de TDM afin de pouvoir mieux répondre aux besoins du marché à la fois sur le plan technique, fonction des applications visées et sur le plan économique.

La présente invention a ainsi pour objet un mélange d'isomères du dodécane-thiol préparé par réaction catalytique de l'hydrogène sulfuré sur le trimère du n-butène et
10 présentant un diagramme de températures de distillation, à 19 millibars, tel que le point 50 est de 123 °C ± 1°C et que la différence de température entre le point 20 et le point 80 est inférieure ou égale à 4 °C.

On entend par point 20, 50 et 80 de la distillation, la température à laquelle
15 respectivement 20, 50 et 80 % en poids du mélange sont passés en phase vapeur.

La présente invention a aussi pour objet le procédé de préparation du mélange d'isomères du dodécane-thiol caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir l'hydrogène sulfuré sur du tri-n-butène en présence d'un catalyseur.

20

On entend par la dénomination « tri-n-butène » désigner un mélange de mono-oléfines obtenu par oligomérisation de n-butène en présence d'un système catalytique qui est souvent identique à celui mentionné précédemment. Les alcènes présents dans ledit mélange comprennent généralement de 11 à 13 atomes de carbone avec une teneur en
25 poids en dodécène supérieure à 90 % et même à 95 % en poids. Le tri-n-butène est disponible commercialement.

De façon surprenante, il a été trouvé que le procédé selon l'invention conduit à un produit différent de ceux résultant décrits dans le brevet FR 2 531 426. En effet, le produit
30 qui est un mélange d'isomères, présente un diagramme de températures de distillation sensiblement différent de ceux des mélanges TDM obtenus à partir du tétra-propylène ou du tri-isobutène.

- 3 -

Cette différence s'explique par la nature du réactif tri-n-butène utilisé qui conduit à une homogénéité de comportement des isomères du mélange bien supérieure à celles des TDM 4P. En ce qui concerne la comparaison avec les TDM 3B, on peut relever que les mélanges de l'invention ont un point 50 sensiblement supérieur au point d'ébullition du TDM qui se conduit comme un corps quasiment pur. Outre cette différence, il faut souligner que la synthèse des mélanges de l'invention, qui est sur le plan procédé très proche de celle mise en œuvre avec les TDM 4P, évite les problèmes de stabilité thermique des produits intermédiaires que présente la synthèse des TDM 3B.

La distillation est effectuée sur une colonne Cadiot à « bande tournante » sans reflux et à une pression de 19mbars. Des mesures effectuées sur le TDM 4P et le mélange de l'invention sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

% TDM distillé	Températures de distillation °C	% mélange de l'invention distillé	Températures de distillation °C
10%	97	10%	116
20%	106	19%	122
29%	109	29%	122
40%	113	40%	123
54%	114	49%	123
64%	118	59%	123
72%	118	70%	124
81%	121	83%	125

Le mélange de l'invention est sur le plan industriel un mélange complexe comprenant des thiols allant de 11 à 13 atomes de carbone, mais avec une teneur en dodécane-thiol -12 atomes de carbone - supérieure à 90 %, de préférence à 95 % en poids.

- 4 -

A titre de comparaison le mélange obtenu à partir du tétra-propylène possède un diagramme de distillation sensiblement différent en terme de niveau, le point 50 étant de 10 °C inférieur ; la différence entre les points 20 et 50 est de 15 °C pour le TDM 4P à comparer aux 3 ou 4 °C des mélanges de l'invention.

5

Le catalyseur utilisable dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi un composé acide, un oxyde métallique ou une combinaison de ces 2 produits. Comme composé acide, on peut utiliser un acide de Lewis et/ou de Brönsted, solide ou liquide, miscible ou non dans le milieu de réaction, choisi par exemple parmi un acide organique
10 ou inorganique, une alumine, une argile, une silice ou une silice-alumine, une zéolithe, un hétéropolyacide ou une résine échangeuse de cations faiblement ou fortement acide. Parmi les métaux dont un oxyde peut être utilisé comme catalyseur, on peut citer le chrome, le cobalt, le molybdène, le tungstène, le zirconium, le niobium ou le nickel.

15

On préfère utiliser comme catalyseur une résine échangeuse de cation.

Les différents polymères et copolymères à fonctions acides connus de l'homme du métier comme échangeurs de cation conviennent donc. En particulier, on peut employer des résines à base de polystyrène sulfoné, réticulées, en particulier avec du divinylbenzène,
20 des résines acryliques ou phénylacryliques, à groupes carboxyliques libres, des résines type phénol formaldéhyde dérivé des acides phénol sulfoniques, des échangeurs lignosulfoniques. Des résines de ce genre sont commercialisées sous différentes dénominations.

25

De manière encore plus préférentielle on utilise une résine sulfonée de copolymère styrène-divinylbenzène, disponible dans le commerce sous la dénomination Amberlyst® 15.

30

Le ratio molaire de l'hydrogène sulfuré par rapport à l'oléfine est au minimum de 1 (correspondant à la stoechiométrie), et est généralement compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 20, encore plus préférentiellement entre 1 et 5.

- 5 -

La température de mise en œuvre du procédé selon l'invention dépend du catalyseur utilisé et est généralement comprise entre 10 et 250 °C, de façon préférée entre 50 et 150 °C, et encore plus préférée entre 70 et 120 °C. La pression peut être égale ou supérieure à la pression atmosphérique. Elle est généralement comprise entre 5 et 80 bars et, de façon préférée, entre 10 et 50 bars, et encore plus préférée entre 10 et 20 bars.

Le procédé peut être mené de façon continue ou discontinue. De façon préférée, il est mené en continu.

10 La vitesse volumique horaire, définie comme étant le ratio entre le débit volumique horaire d'oléfine sur le volume de catalyseur, dépend fortement de l'activité du catalyseur utilisé. Elle est généralement comprise entre 0,01 et 100 h⁻¹, de façon préférée entre 0,1 et 10 h⁻¹, et encore plus préférée entre 0,2 et 2 h⁻¹.

15 Les produits de la réaction qui peuvent comprendre les mercaptans formés, l'hydrogène sulfuré non réagi et les oléfines non converties sont séparés en utilisant toutes les méthodes conventionnelles connues par l'homme de l'art. On utilise généralement la distillation sous pression réduite pour séparer les oléfines non converties des mercaptans formés.

20

La présente invention a également pour objet les utilisations comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de (co)polymérisation radicalaire ou comme matière première dans la synthèse de polysulfures.

25 Lorsque le mélange de l'invention est utilisé comme agent de transfert de chaîne dans les réactions de polymérisation radicalaire, il permet d'obtenir des polymères (ou matières plastiques) ayant une viscosité sensiblement abaissée. En outre, lorsqu'il est utilisé dans la fabrication de polysulfures, il conduit aussi à un matériau final présentant au niveau viscosité des différences substantielles. De telles propriétés sont particulièrement
30 intéressantes au plan pratique. Elles permettent par exemple une mise en forme plus rapide de la matière plastique par les techniques usuelles de moulage par injection, autorisant ainsi une augmentation de la productivité des chaînes de production des objets moulés. Elle permet également, par exemple dans le cas d'un copolymère styrène/butadiène, de

diminuer la quantité d'agent de transfert qui est nécessaire à la fabrication d'un copolymère possédant la propriété rhéologique requise, par exemple en vue de son application comme agent liant pour le couchage du papier.

- 5 La présente invention est illustrée par les exemples suivants qui sont donnés à titre purement illustratif de celle-ci et ne sauraient être utilisés pour en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation du mélange à partir de tri-n-butène :

10

On utilise comme tri-n-butène un mélange commercial d'alcènes comprenant de 11 à 13 atomes de carbone, dont la teneur en dodécène est 98% en poids. La composition du mélange est déterminée par chromatographie en phase gaz couplée à une spectrométrie de masse avec (pour cette dernière) une technique de détection par ionisation chimique positive à l'ammoniac.

15

Dans un réacteur tubulaire d'une longueur de 680 mm et d'un diamètre intérieur de 27 mm, on place 200 ml de résine sulfonée de copolymère styrène-divinylbenzène (connue sous la dénomination Amberlyst® 15) sèche.

20

Sous une pression de 15 bars, on introduit, en continu, du tri-n-butène liquide, à raison de 79 ml/h (soit 60,8 g/h ou encore 363 mmol/h) dans ce réacteur. En même temps, on y injecte 26 litres standards/h (soit 36,9 g/h ou encore 1083 mmol/h) de H₂S gazeux. Le ratio molaire H₂S sur oléfine est de 3.

25

Le milieu réactionnel est maintenu à la température de 90°C ± 2°C. Les réactifs sont mélangés intimement avant leur passage dans le réacteur. Le liquide s'écoulant en continu du réacteur est recueilli et l'hydrogène sulfuré restant est dégazé.

30

Ce liquide est soumis à une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie en masse. Le chromatographe utilisé est muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne polaire. On observe un chromatogramme comportant 2 massifs de pics, correspondant à un temps de rétention comprise entre 2,7 et

- 7 -

4,2 minutes d'une part, et 4,3 et 9,6 minutes d'autre part. Ces massifs sont identifiés comme correspondant respectivement au tri-n-butène et au mélange. La mesure des aires correspondant à ces 2 massifs permet après étalonnage de calculer un pourcentage en poids de tri-n-butène non transformé égal à 28% et un taux de conversion de 68%. De plus, l'absence d'autres composés montre que le taux de sélectivité en mélange est de 100%.

Exemple 2 : Utilisation du mélange préparé à l'exemple 1 comme agent de transfert de chaîne dans la copolymérisation radicalaire du styrène et du butadiène :

10

Dans un réacteur de 1 litre, contenant 450 g d'eau, on introduit :

- 0,072 g de FeSO_4 et 0,19 g de sel de sodium de l'acide hydroxyméthane sulfinique (de formule : $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$), correspondant à 2 des 3 composants du système amorceur

15

- 0,08 g d'EDTA (éthylène diamine tétracétate)

- 0,5 g de phosphate de sodium

- 43,3 g d'un mélange aqueux à 25% en poids de rosinate de potassium (émulsifiant)

- 76,94 g de styrène

20

- 163,59 g de butadiène

- 0,43 g de l'agent de transfert de chaîne préparé à l'exemple 1.

Les ingrédients ci-dessus sont ajoutés à l'eau à température ambiante sous agitation de manière à obtenir une émulsion.

25

Cette émulsion est refroidie à 9,5°C, et l'on ajoute 0,35 g d'hydroperoxyde de paramenthane (incorporé à raison de 55 % en poids dans l'eau) qui correspond au 3^{ème} composant du système amorceur.

30

La polymérisation démarre dès l'introduction de l'hydroperoxyde de paramenthane, et l'on poursuit l'agitation du milieu réactionnel à 150 tours/min pendant 5 heures.

- 8 -

La polymérisation est arrêtée en ajoutant dans le milieu le mélange comprenant 0,077 g de potasse, 0,072 g de dithiocarbonate de sodium et 0,085 g de diéthyl hydroxylamine, complété à 15 g d'eau.

5 Le latex obtenu a un taux de solide d'environ 19 % en poids.

Après élimination des monomères résiduels, on obtient par séchage du latex un film de copolymère styrène/butadiène d'environ 1 mm d'épaisseur.

10 La viscosité à l'état fondu du film est mesurée à 100°C et pour une fréquence de 1 Hz par un rhéomètre à contrainte imposée.

On obtient une valeur pour cette viscosité de $1,1 \cdot 10^5$ Pa.s.

15

Exemple 3 (comparatif) : Préparation de TDM 4P à partir de tétrapropylène :

On utilise comme tétrapropylène un mélange commercial d'alcènes comprenant de 10 à 14 atomes de carbone dont la teneur en dodécène est 60 %. La composition de ce
20 mélange est déterminée par chromatographie en phase gaz couplée à une spectrométrie de masse avec (pour cette dernière) une technique de détection par ionisation chimique positive à l'ammoniac.

On répète l'exemple 1 en remplaçant le tri-n-butène par le tétrapropylène.

25

On mesure un pourcentage en poids de tétrapropylène non transformé égal à 25 % et un taux de conversion de 71 %. De plus, l'absence d'autres composés montre que le taux de sélectivité en TDM est de 100%.

30

Exemple 4 (comparatif) : Utilisation du TDM 4P préparé à l'exemple 3 comme agent de transfert de chaîne dans la copolymérisation radicalaire du styrène et du butadiène :

On répète l'exemple 2 en remplaçant le tertio-dodécylmercaptop préparé à l'exemple 1 par le produit obtenu à l'exemple 3.

5 On obtient pour la viscosité une valeur de $1,4 \cdot 10^5$ Pa.s.

Exemple 5 : Préparation de ditertiododécyl trisulfure par réaction du TDM 4P avec le soufre en présence d'un catalyseur basique

10

La synthèse du ditertiododécyltrisulfure par réaction du TDM 4P avec le soufre est réalisée en présence d'un catalyseur TPS (tertiododécylmercaptop polyéthoxylé contenant 2,5% de soude)

15

L'appareillage est un réacteur double enveloppe en verre de 250 ml équipé d'un fritté situé avant la vanne de vidange, d'une arrivée d'azote par une canne plongeante terminée par un fritté, le débit d'azote étant contrôlé par un débitmètre à bille, d'un réfrigérant à circulation d'eau relié à l'aspiration de la hotte par un compte-bulle contenant de l'huile, d'un bain thermostaté permettant la circulation d'huile dans la double enveloppe,

20

d'un agitateur en verre terminé par une ancre en PTFE et muni d'un moteur d'agitation à tachymètre et d'une sonde thermométrique dans une gaine de verre.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

25 Le réacteur est préalablement mis sous atmosphère d'azote, 2 g de catalyseur TPS (cata/RSH = 1 %) sont introduits avec de 202 g de TDM 4P (1 mol). Le réacteur est alors chauffé à 120°C. On introduit ensuite 32 g de soufre (1 mol) par portions. L'agitation est maintenue à 500 tr/min. La dissolution totale du soufre se fait en 45 minutes environ. On met alors le bullage d'azote (débit = 34 l/h) pendant toute la durée de la réaction.

- 10 -

On prend des échantillons au cours du temps ($t = 0$ quand on introduit le soufre) pour déterminer la teneur en mercaptan résiduel (% massique) par argentimétrie et la teneur en soufre libre par HPLC. Le pourcentage massique de mercaptan résiduel permet d'accéder à la conversion du mercaptan. La conversion du TDM 4P est de 92% au bout de
5 2,5 heures de réaction.

Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à 60°C, température à laquelle on introduit 300 mmol d'oxyde d'éthylène (13,2 g) qu'on laisse réagir pendant 3 heures avec le TDM résiduel. Le milieu réactionnel est ensuite strippé sous azote. La teneur en
10 mercaptan résiduel est inférieure à 150 ppm après réaction.

En fin de réaction, le polysulfure est filtré à chaud (40°C) sur le fritté du réacteur.

Un échantillon du produit obtenu est appelé TDM 4P S3.

15

Exemple 6 : Synthèse de ditertiododécyltrisulfure par réaction du mélange de l'exemple 1 (nommé ci-après TERDAN) avec le soufre en présence de catalyseur TPS (tertiododécylmercaptan polyéthoxylé contenant 2,5% de soude)

20 On utilise le même mode opératoire que dans l'exemple 5 et on obtient une conversion du TERDAN équivalente à celle obtenue avec le TDM 4P lors de l'exemple 5 (92%).

Après traitement à l'oxyde d'éthylène et filtration, on isole un échantillon que
25 nommé TERDAN S3.

Exemple 7 : Préparation de ditertiododécylpentasulfure par réaction du TDM 4P avec le soufre en présence d'un catalyseur basique TPS.

30

- 11 -

On utilise le même appareillage que pour l'exemple 5 et on conduit la réaction comme suit. Le réacteur est préalablement mis sous atmosphère d'azote puis en présence de 1 g catalyseur TPS (cata/RSH = 0.5 %) sont introduits 202 g de TDM 4P (1 mol). Le réacteur est alors chauffé à 90°C puis on introduit ensuite 64 g de soufre (2 mol) par portions. L'agitation est maintenue à 500 tr/min. La dissolution totale du soufre se fait en 60 minutes environ. On met alors le bullage d'azote (débit = 6 l/h) pendant toute la durée de la réaction.

On opère les prélèvements d'échantillons comme dans l'exemple 5. La conversion du TDM 4P est supérieure à 99,5% au bout de 4 heures.

Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à 60°C, température à laquelle on introduit 10 mmol d'oxyde d'éthylène (0,44 g) qu'on laisse réagir pendant 1h avec le TDM résiduel. Le milieu réactionnel est ensuite strippé sous azote. La teneur en mercaptan résiduel est inférieure à 150 ppm après réaction.

En fin de réaction, le polysulfure est filtré à chaud (40°C) sur le fritté du réacteur.

Un échantillon du produit est prélevé et nommé TDM 4P S5.

20

Exemple 8 : Synthèse de ditertiododécylpentasulfure par réaction du TERDAN avec le soufre en présence de catalyseur TPS.

On répète l'exemple 7 en remplaçant le TDM 4P par le TERDAN et on obtient des résultats comparables au niveau de la conversion du TERDAN (>99.5% au bout de 4h).

Un échantillon est prélevé et nommé TERDAN S5.

On mesure alors les viscosités cinématiques des polysulfures selon la norme ASTM D445 qui sont données dans le tableau 2.

30

Tableau 2

	Viscosité à 40°C (mm ² /s)
Exemple 5 : TDM S3	65
Exemple 6 : TERDAN S3	43
Exemple 7 : TDM S5	121
Exemple 8 : TERDAN S5	83

- 5 Ces viscosités montrent que l'on obtient des polysulfures plus fluides lorsque l'on utilise le TERDAN au lieu du TDM 4P.

REVENDICATIONS

1. Mélange d'isomères du dodécane-thiol préparé par un procédé de réaction catalytique de l'hydrogène sulfuré sur le trimère du n-butène, et présentant un diagramme
5 de températures de distillation, à 19 millibars, tel que le point 50 est de 123 °C à $\pm 1^\circ\text{C}$ et que la différence de température entre le point 20 et le point 80 est inférieure ou égale à 4 °C.

2. Mélange la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi un composé acide, un oxyde métallique ou une combinaison de ces 2 produits.

10

3. Mélange selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur est une résine échangeuse de cation.

4. Mélange selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le
15 catalyseur est un copolymère de styrène sulfoné avec du divinyl benzène

5. Mélange selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'hydrogène sulfuré par rapport à l'oléfine est compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 20.

20

6. Mélange selon la revendication 5, caractérisé en ce que le ratio molaire de l'hydrogène sulfuré par rapport à l'oléfine est compris entre 1 et 5.

7. Mélange selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que procédé est
25 mis en œuvre à une température comprise entre 10 et 250°C et à une pression comprise entre 5 et 80 bars.

8. Mélange selon la revendication 7, caractérisé en ce que le procédé est mis en œuvre à une température comprise entre 50 et 150°C et à une pression comprise entre 10 et
30 50 bars.

9. Mélange selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température comprise entre 70 et 120°C et à une pression comprise entre 10 et 20 bars.

10. Procédé de préparation des mélanges des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend la réaction de l'hydrogène sulfuré sur du tri-n-butène en présence d'un catalyseur acide.

5

11. Procédé de (co)polymérisation radicalaire caractérisé en ce qu'il est réalisé en présence du mélange selon l'une des revendications 1 à 9 utilisé comme agent de transfert de chaîne.

10

12. Procédé de synthèse de ditertiododécyl polysulfures caractérisé en ce qu'il est réalisé par réaction du mélange selon l'une des revendications 1 à 9 avec du soufre en présence d'un catalyseur basique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C319/04 C07C321/04 C08F212/08 C07C319/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 531 426 A (ELF AQUITAINE (PRODUCTION)) 10 February 1984 (1984-02-10) cited in the application the whole document	1-10
A	FR 2 082 724 A (BRITISH PETROLEUM) 10 December 1971 (1971-12-10) page 1, line 37 - page 2, line 12; claim 5	11
A	EP 0 269 517 A (ELF AQUITAINE) 1 June 1988 (1988-06-01) claim 1; examples 3-5	12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

28/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000260

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2531426	A	10-02-1984	FR 2531426 A1	10-02-1984
			BE 897457 A1	03-02-1984
			BR 8304194 A	13-03-1984
			CA 1196023 A1	29-10-1985
			DE 3360187 D1	20-06-1985
			DE 101356 T1	19-07-1984
			EP 0101356 A1	22-02-1984
			ES 8403864 A1	01-07-1984
			IN 158218 A1	27-09-1986
			IT 1165471 B	22-04-1987
			JP 1654488 C	13-04-1992
			JP 3016949 B	06-03-1991
			JP 59093042 A	29-05-1984
			NO 832803 A ,B,	06-02-1984
			PL 243305 A1	30-07-1984
			SU 1220569 A3	23-03-1986
			US 4565893 A	21-01-1986
			ZA 8305713 A	25-04-1984
FR 2082724	A	10-12-1971	DE 1953886 A1	19-05-1971
			FR 2076548 A5	15-10-1971
			JP 49020944 B	28-05-1974
			NL 7000725 A ,B	21-07-1971
			FR 2082724 A5	10-12-1971
			BE 745619 A1	06-08-1970
			GB 1243197 A	18-08-1971
			US 3726846 A	10-04-1973
EP 0269517	A	01-06-1988	FR 2607496 A1	03-06-1988
			CA 1294628 C	21-01-1992
			CN 87108064 A ,B	08-06-1988
			DE 3766078 D1	13-12-1990
			EP 0269517 A1	01-06-1988
			ES 2005467 A6	01-03-1989
			JP 1686627 C	11-08-1992
			JP 3051700 B	07-08-1991
			JP 63150259 A	22-06-1988
			KR 9008167 B1	05-11-1990
			US 4876389 A	24-10-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Hande Internationale No

PCT/FR2005/000260

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C319/04 C07C321/04 C08F212/08 C07C319/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 531 426 A (ELF AQUITAINE (PRODUCTION)) 10 février 1984 (1984-02-10) cité dans la demande le document en entier -----	1-10
A	FR 2 082 724 A (BRITISH PETROLEUM) 10 décembre 1971 (1971-12-10) page 1, ligne 37 - page 2, ligne 12; revendication 5 -----	11
A	EP 0 269 517 A (ELF AQUITAINE) 1 juin 1988 (1988-06-01) revendication 1; exemples 3-5 -----	12

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Recherche Internationale No

PCT/FR2005/000260

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2531426 A	10-02-1984	FR 2531426 A1	10-02-1984
		BE 897457 A1	03-02-1984
		BR 8304194 A	13-03-1984
		CA 1196023 A1	29-10-1985
		DE 3360187 D1	20-06-1985
		DE 101356 T1	19-07-1984
		EP 0101356 A1	22-02-1984
		ES 8403864 A1	01-07-1984
		IN 158218 A1	27-09-1986
		IT 1165471 B	22-04-1987
		JP 1654488 C	13-04-1992
		JP 3016949 B	06-03-1991
		JP 59093042 A	29-05-1984
		NO 832803 A ,B,	06-02-1984
		PL 243305 A1	30-07-1984
		SU 1220569 A3	23-03-1986
		US 4565893 A	21-01-1986
		ZA 8305713 A	25-04-1984
FR 2082724 A	10-12-1971	DE 1953886 A1	19-05-1971
		FR 2076548 A5	15-10-1971
		JP 49020944 B	28-05-1974
		NL 7000725 A ,B	21-07-1971
		FR 2082724 A5	10-12-1971
		BE 745619 A1	06-08-1970
		GB 1243197 A	18-08-1971
EP 0269517 A	01-06-1988	US 3726846 A	10-04-1973
		FR 2607496 A1	03-06-1988
		CA 1294628 C	21-01-1992
		CN 87108064 A ,B	08-06-1988
		DE 3766078 D1	13-12-1990
		EP 0269517 A1	01-06-1988
		ES 2005467 A6	01-03-1989
		JP 1686627 C	11-08-1992
		JP 3051700 B	07-08-1991
		JP 63150259 A	22-06-1988
		KR 9008167 B1	05-11-1990
		US 4876389 A	24-10-1989